



Efek Adsorpsi Dye ke dalam Lapisan TiO₂ dengan Metode Elektrofosis : DSSC Berbasis Lapisan TiO₂ Terbuat dengan Metode *Slip Casting* dan Metode Elektrofosis

Ratno Nuryadi

Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT)

Gedung II BPPT Lt. 22. Jl. M.H. Thamrin No. 8 Jakarta 10340

E-mail: ratnon@gmail.com

Abstract

This research aims to investigate the effect of dye adsorption into TiO₂ layer in dye sensitized solar cell (DSSC), which the TiO₂ layer is formed by slip casting and electrophoresis methods. Adsorption process of the dye into the cavities of the TiO₂ layer was conducted by electrophoresis technique. As results, two DSSCs prepared by the slip casting and electrophoresis methods were successfully realized and tested. In case of DSSC based on electrophoresis method, XRD results show the appearance of MgO on TiO₂ layer, which is probably caused by the addition of salt Mg(NO₃)₂ in the electrophoresis solution. Therefore, electrophoresis condition without the addition of salt needs to be investigated in the next research. It is found that the electrophoresis method can be used in the process of dye adsorption into the TiO₂ layer. The electrophoresis with larger voltage results in the larger DSSC output. It is also seen that open circuit voltage for the slip casting-based DSSC is found to be greater than that for the electrophoresis-based one. This may be due to the larger size of the pores in TiO₂ layer for the slip casting process compared to that for the electrophoresis process. For larger size of the pores, the dye can easily fit into the pores with the help of electrophoresis.

Keywords: Dye-sensitized solar cell, Dye adsorption, Electrophoresis, Slip casting

1. Pendahuluan

Dye sensitized solar cell (sel surya tersensitasi zat warna) disingkat DSSC adalah jenis sel surya yang tersusun dari 3 komponen utama yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda lawan (*counter electrode*) dan larutan elektrolit (O'Regan dan Grätzel, 1991). Elektroda kerja umumnya terbuat dari lapisan tipis TiO₂ yang ditumbuhkan pada substrat kaca transparan TCO (*transparent conductive oxide*). Dalam lapisan TiO₂ ditanam *sensitizer* (*dye*) yang berfungsi untuk menyerap energi cahaya. Energi cahaya yang diterima oleh *dye* mengakibatkan tereksitasinya elektron dari pita HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) pada *dye* ke pita LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*). Karena adanya perbedaan tingkat energi dari pita konduksi semikonduktor TiO₂ yang lebih rendah dibandingkan dengan pita LUMO pada *dye*, maka akan menyebabkan terjadinya perpindahan elektron dari pita LUMO *dye* ke pita konduksi dari TiO₂ dan selanjutnya menuju ke kaca transparan TCO.

Terjadinya eksitasi elektron dari orbital HOMO ke orbital LUMO, menyebabkan terjadinya hole pada orbital HOMO. Hole ini kemudian diregenerasi kembali oleh pemberian elektron dari larutan elektrolit.

Akibatnya, pada sisi *counter electrode* akan lebih bermuatan positif dan mempunyai potensial positif. Sedangkan pada sisi TCO yang terlapis TiO₂ akan mempunyai potensial negatif. Hal ini menyebabkan terjadinya perbedaan beda potensial antara kedua elektroda tersebut, sehingga menimbulkan terjadinya aliran listrik jika antara kedua elektroda tersebut diberi beban (Grätzel, 2001). Secara teori, beda potensial maksimum antara kedua elektroda adalah selisih antara *Fermi level* semikonduktor TiO₂ dan potensial redoks pada elektrolit (Grätzel, 2003).

Ketebalan dan struktur semikonduktor TiO₂ yang digunakan pada DSSC memiliki peran penting terhadap efisiensi yang dihasilkan. TiO₂ yang memiliki struktur partikel nano akan lebih dapat menyerap *dye* secara kemisorpsi dengan konsentrasi yang lebih besar daripada semikonduktor TiO₂ yang memiliki ukuran partikel yang lebih besar. Hal tersebut dikarenakan TiO₂ dengan partikel nano memiliki luas permukaan yang lebih luas, yang berdampak makin banyaknya *dye* yang tertanam dalam lapisan TiO₂. Umumnya, penyerapan *dye* (zat warna) dilakukan dengan melakukan perendaman terhadap lapisan tipis TiO₂ selama beberapa waktu tertentu (Meen dkk., 2009). Ketebalan lapisan TiO₂ juga berpengaruh terhadap

banyaknya *dye* yang dapat teradsorpsi. Semakin tebal lapisan TiO_2 maka akan semakin banyak zat warna yang teradsorpsi. Dengan seiring bertambahnya partikel TiO_2 maka semakin banyak *dye* yang terikat pada partikel TiO_2 , sehingga hal ini akan mempengaruhi kinerja dari sel DSSC yang dibuat.

Berbagai metode untuk membuat lapisan tipis TiO_2 telah banyak diteliti, seperti pembuatan lapisan TiO_2 menggunakan teknik *spin coating* (Varma dan Garg, 2009), *screen printing* (Ito dkk., 2007), *sol gel* (Suci dkk., 2009), *sputtering* (Gomez, dkk., 1999) dan lain-lainnya. Selama ini telah diteliti juga teknik pelapisan secara elektroforesis atau *electrophoretic deposition* (EDP) untuk fabrikasi DSSC, di mana teknik pelapisannya relatif mudah dan sederhana dibandingkan dengan metode lain (Yum dkk., 2005; Fujimura dan Yoshikado, 2003; Nuryadi dkk., 2010a). Dengan teknik ini, ketebalan TiO_2 yang dihasilkan dapat diatur dengan mengatur tegangan dan waktu deposisi pada saat elektroforesis.

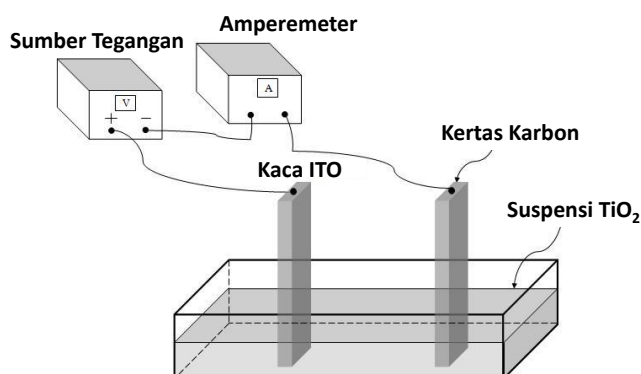
Teknik elektroforesis juga dapat digunakan untuk mendorong *dye* eosin Y masuk ke pori-pori partikel TiO_2 (Sakai, dkk., 2006; Nuryadi dkk., 2010b). Penggunaan beda tegangan yang divariasikan selama elektroforesis dilakukan untuk dapat melihat seberapa besar pengaruh medan listrik pada proses elektroforesis adsorpsi *dye*. Pada riset ini dilakukan studi hasil output tegangan DSSC yang penanaman *dye* nya pada lapisan TiO_2 dilakukan melalui proses elektroforesis. Hasil output DSSC dari dua buah sampel dibandingkan, yaitu sampel yang proses pelapisan TiO_2 nya dibuat dengan metode *slip casting* dan metode elektroforesis. Didapatkan hasil untuk kedua sampel bahwa teknik elektroforesis secara lebih efektif

dapat mendorong *dye* masuk ke dalam rongga-rongga lapisan TiO_2 . Hasilnya semakin besar tegangan elektroforesis yang digunakan, semakin besar pula output tegangan DSSC yang didapatkan.

2. Metodologi

Pada riset ini disiapkan dua buah sampel, yaitu DSSC yang deposisi lapisan TiO_2 pada kaca ITO nya dilakukan dengan teknik deposisi elektroforesis dan dengan teknik *slip casting*. Pada teknik elektroforesis, penentuan nilai zeta potensial pada larutan elektroforesis menjadi hal yang krusial untuk mendapatkan larutan yang stabil. Pengaturan nilai zeta potensial TiO_2 dilakukan dengan menambahkan garam ke dalam larutan. Pada percobaan ini, garam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dengan konsentrasi 2×10^{-5} M ditambahkan ke dalam larutan TiO_2 yang dilarutkan dengan isopropanol dan 2 % volum air destilasi. Sebelumnya larutan TiO_2 disonikasi selama 30 menit untuk menghomogenkan partikel TiO_2 di dalam isopropanol.

Pada proses elektroforesis, beda tegangan tetap antar elektroda sebesar 50 volt dan jarak antar elektroda 4 cm. Proses deposisi partikel TiO_2 dilakukan pada kaca ITO, di mana kaca ITO sebagai katoda dan karbon sebagai anoda, sebagaimana terlihat pada Gambar 1. Catatan bahwa kaca ITO sebelumnya dibersihkan dengan cara disonikasi di dalam larutan etanol selama 10 menit. Berdasarkan pengamatan pada saat percobaan, kebersihan lapisan pada kaca ITO akan berpengaruh terhadap bisa tidaknya proses elektroforesis. Jika terdapat kotoran yang masih menempel pada kaca ITO, maka akan menghalangi partikel TiO_2 yang akan terdeposisi. Setelah didapatkan lapisan TiO_2 , dilakukan uji XRD untuk melihat struktur kristal TiO_2 . Step berikutnya

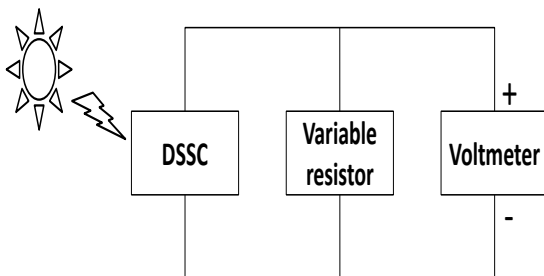


Gambar 1. Skema struktur deposisi lapisan tipis TiO_2 dengan metode elektroforesis

dilakukan proses penanaman dye ke dalam lapisan TiO_2 melalui teknik elektroforesis. Pada proses ini, tegangan yang diberikan dibuat bervariasi, selanjutnya dilakukan fabrikasi DSSC terhadap masing-masing variasi tegangan yang digunakan.

Untuk teknik pelapisan TiO_2 dengan metode *slip casting* dilakukan proses sebagai berikut. Pembuatan larutan/pasta TiO_2 dilakukan dengan memasukkan TiO_2 3,5 gram ke dalam 15 ml etanol dan selanjutnya diaduk selama 15 menit. Larutan kemudian disonikasi selama 30 menit dan larutan diaduk kembali selama 10 menit. Sebelum dilakukan deposisi lapisan TiO_2 , kaca ITO diberi pembatas luar menggunakan selotip dengan (ketebalan selotip 50 mikrometer) panjang sisi 0,5 cm berbentuk persegi. Larutan/pasta ITO yang telah siap ditetesi diatas kaca ITO yang telah disiapkan, kemudian dilakukan *slip casting*, lalu dibiarkan hingga kering. Setelah dikeringkan dilepaskan selotip dari kaca ITO. Kemudian lapisan TiO_2 /ITO dipanaskan selama 30 menit hingga suhu 250°C , (25 menit suhu dinaikkan perlahan-lahan, 5 menit suhu ditetapkan 250°C). Selesai pemanasan, sampel didiamkan hingga dingin.

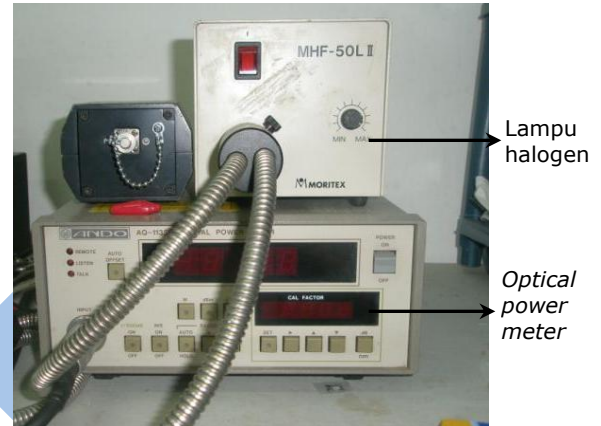
Perakitan DSSC dilakukan dengan menggunakan teknik sandwich. Larutan elektrolit yang terdiri dari 0,5 M LiI, 0,5 M tetrabutyl pyridine, 0,05 M I_2 , yang dilarutkan di dalam *acetonitrile*, ditambahkan ke lapisan TiO_2 . Sel kemudian ditutup dengan kaca konduktif ITO yang telah dilapisi oleh pt/carbon. Kemudian dijepit menggunakan clip dan menghasilkan struktur DSSC yang siap diukur.



Gambar 2. Rangkaian solar sel ketika pengujian tegangan *open circuit*

Pengukuran tegangan open circuit (V_{oc}) dilakukan dengan mengukur sel DSSC ketika disinari oleh cahaya lampu halogen. Sedangkan untuk mengukur nilai arus yang keluar dilakukan dengan membentuk rangkaian listrik seperti Gambar 2. Kemudian dilakukan konversi nilai tegangan menjadi

arus terhadap masing-masing perubahan nilai hambatan. Peralatan-peralatan yang digunakan pada pengukuran karakteristik DSSC ini terlihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. Source halogen lamp (atas); optical power meter (bawah)

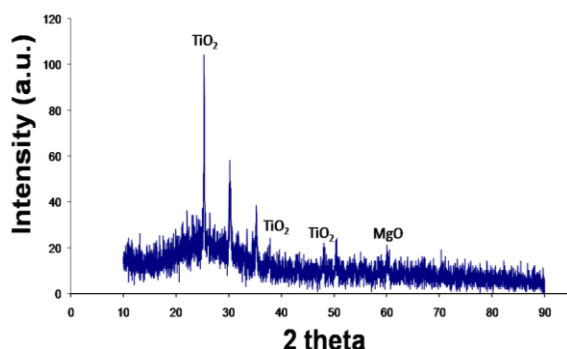


Gambar 4. Peralatan DSSC ketika disinari sinar lampu halogen

3. Hasil dan Pembahasan

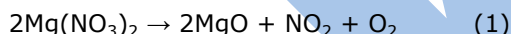
Hasil pengukuran XRD lapisan tipis TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 5. Hasil ini selanjutnya dibandingkan dengan database JCPDS. Struktur kristal TiO_2 terdeteksi pada jarak antar bidang ($d[\text{\AA}]$) 3,5145, 2,3737, dan 1,89. Di mana peak-peak tersebut sesuai dengan struktur kristal anatase sesuai database JCPDS nomor 84-1286. Hasil analisa XRD dan referensi difraktogram TiO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dan MgO dapat diketahui bahwa terdapat MgO pada lapisan tipis TiO_2 dengan $d[\text{\AA}]$ 1,5387 (dibandingkan dengan database AMCS nomor 99-100-7968), yang

kemungkinan besar merupakan hasil deposisi garam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ saat elektroforesis.



Gambar 5. Hasil analisa XRD lapisan TiO_2 yang terdeposisi pada elektroda kaca ITO

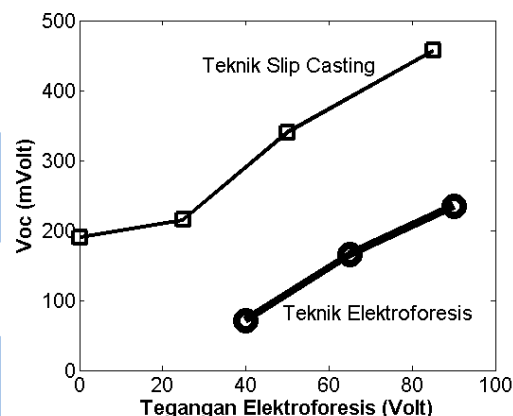
Munculnya MgO kemungkinan karena proses berikut. Setelah dilakukan pelapisan TiO_2 pada kaca ITO, dilakukan pemanasan pada suhu 250°C untuk menguatkan koneksi antar partikel TiO_2 . Kemungkinan pada proses ini terjadi dekomposisi garam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ menjadi MgO (oksida magnesium) dengan reaksi sesuai persamaan (1).



Adanya oksida magnesium tersebut dapat mengakibatkan terhalangnya proses transfer elektron. Keberadaan MgO ini juga dapat menyelimuti partikel TiO_2 sehingga akan menghalangi proses adsorpsi dye pada permukaan partikel TiO_2 . Dikarenakan hasil ini diperlukan pengembangan teknik untuk menghilangkan garam yang terdapat pada lapisan TiO_2 atau mencari metode elektroforesis alternatif sehingga dihasilkan lapisan TiO_2 yang murni.

Pengujian pengaruh elektroforesis dye untuk mempercepat terjadinya adsorpsi dilakukan dengan membandingkan variasi beda tegangan elektroforesis yang digunakan. Variasi beda tegangan yang dipakai adalah 0 volt, 25 volt, 51,5 volt, dan 85 volt. Tegangan elektroforesis 0 volt dilakukan sebagai pembandingan antara metode perendaman biasa dan metode elektroforesis. Elektroforesis dye dilakukan dengan menggunakan elektroda TiO_2/ITO sebagai anoda (positif) dan elektroda karbon sebagai katoda (negatif). Masing-masing elektroforesis dilakukan selama 4 menit untuk masing-masing tegangan elektroforesis terhadap elektroda lapisan tipis TiO_2 . Gambar 6 menunjukkan grafik output tegangan DSSC (Voc) terhadap tegangan elektroforesis. Terlihat bahwa semakin besar

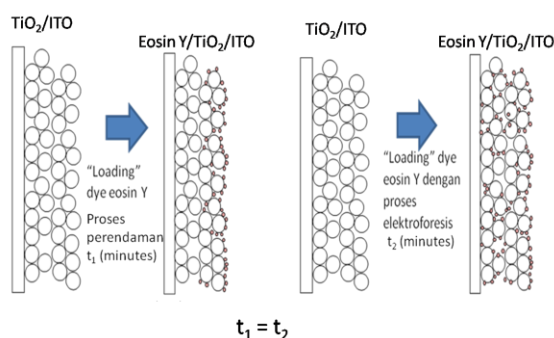
tegangan yang digunakan pada saat elektroforesis, maka didapatkan tegangan Voc yang semakin besar pula. Dengan kata lain proses elektroforesis mempengaruhi adsorpsi dye pada lapisan tipis TiO_2 . Ini terjadi baik pada DSSC dengan pembuatan lapis tipis TiO_2 dengan metode slipcasting maupun metode elektroforesis. Hal ini dikarenakan proses elektroforesis dapat mempengaruhi pergerakan partikel eosin Y dalam larutan etanol. Dengan menempatkan lapisan TiO_2/ITO sebagai elektroda positif, maka partikel eosin Y yang dipengaruhi oleh medan listrik akan bergerak menuju elektroda positif. Sehingga teknik elektroforesis membantu proses adsorpsi dye. Catatan bahwa proses perendaman lapisan TiO_2 pada larutan dye merupakan teknik yang paling umum digunakan. Proses perendaman biasanya membutuhkan waktu berjam-jam hingga proses penyerapan dye pada partikel TiO_2 berjalan maksimal.



Gambar 6. Grafik hubungan tegangan elektroforesis adsorpsi dye terhadap Voc DSSC (dengan preparasi lapisan tipis TiO_2 melalui teknik slip casting dan dengan preparasi lapisan tipis TiO_2 melalui teknik elektroforesis: 3 menit; 50 Volt)

Banyaknya dye yang teradsorpsi juga bergantung pada ukuran pori-pori yang dimiliki oleh lapisan tipis TiO_2 . Diprediksi lebih besarnya output tegangan DSSC pada metode slip casting dibandingkan dengan DSSC pada metode elektroforesis (lihat Gambar 6) dikarenakan ukuran pori-pori pada metode slip casting lebih besar daripada metode elektroforesis. Dengan struktur lapisan TiO_2 yang padat maka dye akan teradsorpsi di permukaan terlebih dahulu, hal tersebut akan menghalangi masuknya dye lebih jauh kedalam pori-pori TiO_2 , hal yang sama juga terjadi pada difusi elektrolit ke dalam pori TiO_2 (Huang dkk., 2006).

Mekanisme yang terjadi pada saat elektroforesis yaitu dengan adanya pengaruh listrik maka partikel eosin Y dapat masuk pada pori-pori antar partikel TiO_2 dengan mudah (karena dorongan energi medan listrik), sehingga dalam waktu yang singkat partikel eosin Y dapat masuk lebih jauh ke dalam pori-pori partikel TiO_2 sebagaimana terlihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Ilustrasi proses adsorpsi partikel dye pada partikel TiO_2

4. Kesimpulan

Kami telah melakukan fabrikasi DSSC berbasis TiO_2 yang penyerapan dye ke dalam lapisan TiO_2 dilakukan dengan metode elektroforesis. Hasil pengujian XRD pada DSSC yang dibuat dengan metode elektroforesis menunjukkan munculnya MgO pada lapisan tipis TiO_2 . Ini kemungkinan besar disebabkan karena penambahan garam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ saat persiapan pembuatan larutan elektroforesis. Perbaikan kondisi elektroforesis sehingga tidak diketemukan garam diperlukan pada riset berikutnya. Metode elektroforesis sangat potensial digunakan dalam proses adsorpsi dye ke dalam lapisan tipis TiO_2 . Tetapi perlu dicatat bahwa penggunaan metode elektroforesis pada proses adsorpsi dye memiliki keterbatasan di mana penggunaan kaca TiO_2/ITO sebagai anoda memungkinkan terjadinya proses oksidasi dari ITO, sehingga elektroforesis dalam waktu yang lama dapat merusak kaca ITO. Output DSSC pada pelapisan TiO_2 dengan metode slip casting lebih besar dibandingkan dengan output DSSC berbasis metode elektroforesis. Hal ini kemungkinan besar karena ukuran pori-pori lapisan TiO_2 pada proses slip casting lebih besar dibandingkan dengan ukuran pori-pori pada proses elektroforesis.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Teknologi Material (DIPA Fuel Cell dan DSSC 2010) BPPT yang telah membiayai penelitian ini. Terima kasih disampaikan juga

kepada Sdr. Zico Alaia Akbar Junior dan Sdri. Lia Aprilia atas kontribusinya dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Gómez, M., Rodríguez, J., Tingry, S., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., Granqvist, C.G. (1999), Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited Ti oxide films: The role of thickness-dependent roughness and porosity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59, 277-287.
- Grätzel, M. (2001), Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338-344.
- Grätzel, M. (2003), Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145-153.
- Fujimura, K., Yoshikado, S. (2003), Preparation of TiO_2 thin film for dye sensitized solar cell deposited by electrophoresis method, *Key Engineering Materials*, 11, 133-136.
- Huang, C.-Y., Hsu, Y.-C., Chen, J.-G., Suryanarayanan, V., Lee, K.-M., Ho, K.-C. (2006), The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO_2 film on the performance of adye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2391-2397.
- Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M.K., Liska, P., Grätzel, M. (2007), Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO_2 Powders for Dye-Sensitised Solar Cells, *Progress in Photovoltaics Research and Application*, 15, 603-612.
- Meen, T.H., Water, W., Chen, W.R., Chao, S.M., Ji, L.W., Huang, C.J. (2009), Applications of TiO_2 nano-particles on the electrode of dye-sensitized solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 472-476.
- Nuryadi, R., Yunior, Z.A.A., Wargadipura, A.H.S., Gunlazuardi, J. (2010a), Formation of TiO_2 thin film for dye-sensitized solar cell application using electrophoresis deposition, *Proceeding of the 3rd Nanoscience and Nanotechnology Symposium 2010 (NNSB2010)*, Bandung, 16 Juni 2010, 148-153.
- Nuryadi, R., Yunior, Z.A.A., Aprilia, L. (2010b), Electrophoresis-base Dye Adsorption into Titanium Dioxide Film for Dye-sensitized Solar Cell Application, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Special Edition on Materials for Energy and Device, 10-13.

- O'Regan, B., Grätzel, M. (1991), A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 335, 737-740.
- Sakai, K., Fujimura, K., Yoshikado, S. (2006), Preparation of TiO_2 Thin Film Deposited by Electrophoresis Method and Adsorbing Dye Molecules using Electrophoresis Method, *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*, 126, 113-120.
- Suciu, R.C., Indrea, E., Silipas, T.D., Dreve, S., Rosu, M.C., Popescu, V., Popescu, G., Nascu, H.I. (2009), TiO_2 thin films prepared by sol - gel method, *Journal of Physics: Conference Series*, 182, 012080.
- Varma, S.C., Garg, V. (2009), Nano crystalline solar cell on approaching renewable source of energy, *Proceedings of Conference on Energy and Environment*, Chandigarh, India, March 2009, 19-21.
- Yum, J.-H., Kim, S.-S., Kim, D.-Y., Sung, Y.-E. (2005), Electrophoretically deposited TiO_2 photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 1-6.

REK